

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 30일 (30.06.2016)

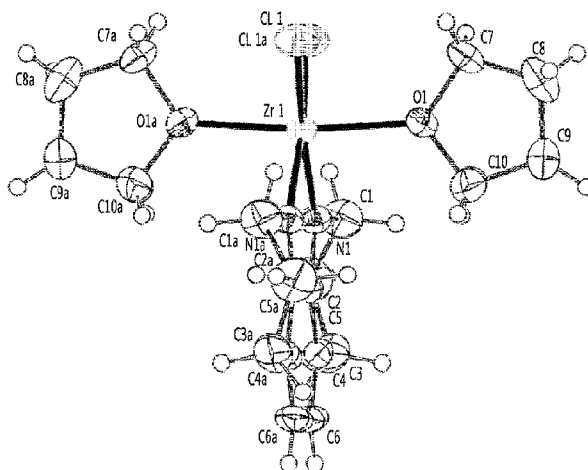


(10) 국제공개번호
WO 2016/105122 A1

- (51) 국제특허분류: C07F 7/00 (2006.01) C08F 4/64 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/014184
 - (22) 국제출원일: 2015년 12월 23일 (23.12.2015)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2014-0187189 2014년 12월 23일 (23.12.2014) KR
 - (71) 출원인: 한화케미칼 주식회사 (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).
 - (72) 발명자: 정의갑 (JOUNG, Ui Gab); 34681 대전시 동구 은어송로 100, 505 동 801 호, Daejeon (KR). 사공길 (SAGONG, Kii); 35234 대전시 서구 둔산남로 15, 110 동 402 호, Daejeon (KR). 전성해 (JUN, Sung Hae); 16522 경기도 수원시 영통구 삼성로 308, 102 동 510 호, Gyeonggi-do (KR). 김동욱 (KIM, Dong Ok); 06505 서울시 서초구 신반포로 19 길 10, 32 동 702 호, Seoul (KR). 박혜란 (PARK, Hye Ran); 39652 경상북도 김천시 금감로 2141, 403 호, Gyeongsangbuk-do (KR). 이인준 (LEE, In Jun); 16422 경기도 수원시 팔달구 정자천로 32 번길 20, 162 동 706 호, Gyeonggi-do (KR).
 - (74) 대리인: 손민 (SON, Min); 06302 서울시 강남구 양재천로 163 6층 한얼국제특허사무소, Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: NOVEL GROUP 4 TRANSITION METAL COMPOUND AND USE OF SAME

(54) 발명의 명칭 : 신규한 4 족 전이금속 화합물 및 이의 용도



(57) Abstract: The present invention relates to a novel group 4 transition metal compound, a preparation method for the compound, a catalyst composition comprising the compound, and a preparation method, for polyolefins, comprising a step of performing a polymerization reaction of olefin monomers in the presence of the catalyst composition. A group 4 transition metal compound, according to the present invention, shows excellent catalyst activity in polyolefin synthesis reactions as well as excellent thermal stability and thus can be used for polyolefin synthesis reactions at high temperatures. The group 4 transition metal compound enables the adjustment of the octane content in the polymer and the weight average molecular weight of a synthesized polyolefin by means of varying the types of a center metal and ligand, and thus can be utilized for polyolefin synthesis in which the grade has been adjusted.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2016/105122 A1

본 발명은 신규한 4족 전이금속 화합물, 상기 화합물의 제조방법, 상기 화합물을 포함하는 촉매 조성물 및 상기 촉매 조성물 존재하에, 올레핀 단량체의 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 4족 전이금속 화합물은 폴리올레핀 합성 반응에 있어서 우수한 촉매 활성을 나타낼 뿐만 아니라 열적 안정성이 뛰어나므로, 고온에서의 폴리올레핀 합성 반응에도 사용가능하며, 중심 금속 및 리간드의 종류를 변화시킴으로써 합성된 폴리올레핀의 중량평균분자량 및 상기 중합체 중 옥텐 함량을 조절할 수 있으므로, 그레이드가 조절된 폴리올레핀 합성 공정에 유용하게 사용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 신규한 4족 전이금속 화합물 및 이의 용도

기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 4족 전이금속 화합물, 상기 화합물의 제조방법, 상기 화합물을 포함하는 촉매 조성물 및 상기 촉매 조성물 존재하에, 올레핀 단량체의 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리올레핀은 실생활에 사용되는 여러 가지 물건 예컨대, 쇼핑백, 비닐하우스, 어망, 담배포장지, 라면봉지, 요구르트병, 배터리 케이스, 자동차 범퍼, 내장재, 신발 밑창, 세탁기 등의 소재로 사용된다.
- [3] 종래 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체 및 에틸렌-알파올레핀 공중합체와 같은 올레핀 중합체 및 공중합체는 티타늄 화합물과 알킬알루미늄 화합물로 이루어진 불균일계 촉매에 의하여 제조되었다. 최근에는 촉매활성이 극히 높은 균일계 촉매인 메탈로센 촉매가 개발되어, 메탈로센 촉매를 이용한 폴리올레핀의 제조방법이 연구되고 있다.
- [4] 메탈로센 촉매는 50년대 이미 보고되기는 하였으나, 당시에는 활성이 낮아서 이에 대한 활발한 연구가 이루어지지 못하는 못하였다. 1976년 독일의 카민스키 교수가 메틸알루미늄옥산을 조촉매로 사용하여 높은 활성을 나타낼 수 있다는 것을 최초로 보고한 이후 메탈로센 촉매에 대한 연구가 가속화되었다. 초기의 단일 활성점 균일계 촉매는 메틸알루미늄옥산(MAO)에 의하여 활성화된 2개의 사이클로펜타디에닐 리간드에 의해 배워진 4족 금속의 메탈로센 화합물 형태였다. 이후, 다우(Dow) 사의 CGC(constrained geometry catalyst)로 대표되는 "하프-메탈로센" 촉매 형태로 확대되었으며, 이러한 형태의 촉매는 초기 메탈로센 촉매보다 공중합에 있어서 우수한 특성을 나타내었다. 2000년도 들어서는 사이클로펜타디에닐 리간드를 포함하지 않는 "포스트-메탈로센" 촉매 형태로 확대되고 있다. 대부분의 단일 활성점 균일계 촉매는 'LMX₂'의 구조적 공통점을 가지고 있다. 여기서, M은 중심 금속이고, L은 스펙테이터 리간드(spectator ligand)로 항상 금속에 배워되어 있으며, X는 할로겐 원자, 알킬기 등으로 구성된 액팅 리간드(acting ligand)로, 둘 중 하나는 조촉매에 의하여 음이온으로 탈착되어 중심 금속을 양이온이 되도록 하고, 나머지 하나의 X로부터는 고분자 사슬이 성장하게 된다.
- [5] 2000년대 초반 다우사와 시믹스(Symyx) 사는 공동으로 HTS(high-throughput-screening) 기술을 활용하여 새로운 유형의 촉매를 발효하였다(*Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 4306). 상기 촉매는 'LMX₃' 구조를 갖는 것으로 종래에 공지된 'LMX₂' 구조의 촉매와는 구별된다. 상기 다우사와 시믹스사의 촉매는 스펙테이트 리간드 L이

에테르-아미도 킬레이트 형태인 것이 특징이다. 이후, 스펙테이터 리간드 L을 이민-아미도, 이민-엔아미도, 아미노트로폰이미네이트 등으로 다양화시킨 'LMX₃' 구조의 촉매가 추가로 개발되었다.

- [6] 그러나, 상기 개발된 촉매들 중 상업적으로 적용되고 있는 것이 소수이며, 100°C 이상의 고온에서도 높은 활성을 나타내며, 열 안정성을 가지고, 중심 금속 및 리간드 구조를 변화시킴으로써 다양한 그레이드의 폴리올레핀을 제조할 수 있는 보다 향상된 종합 성능을 나타내는 촉매의 발굴이 여전히 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

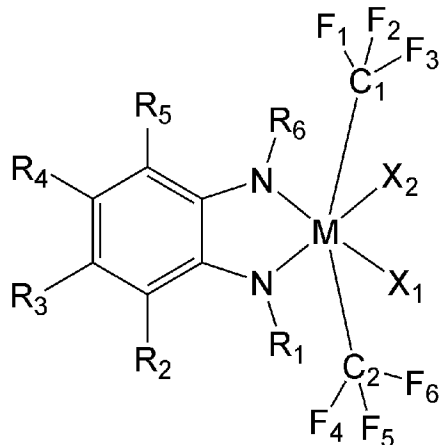
- [7] 본 발명의 하나의 목적은 신규한 4족 전이금속 화합물을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 다른 목적은 상기 4족 전이금속 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 4족 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 4족 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물 존재하에, 올레핀 단량체의 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 4족 전이금속 화합물을 제공하는 것이다:

[12] [화학식 1]

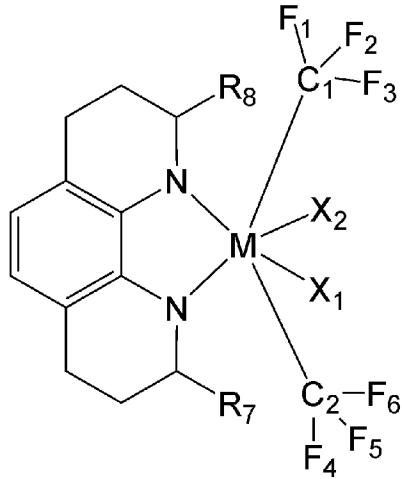
[13]



- [14] 상기 식에서,
- [15] M은 Ti, Zr, Hf 또는 Rf인 4족 전이금속;
- [16] X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이며;
- [17] R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는

- 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알키닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{7-40} 알킬아릴, 치환 또는 비치환된 C_{7-40} 아릴알킬 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이거나,
- [18] R_1 과 R_2 , R_2 와 R_3 , R_4 와 R_5 또는 R_5 와 R_6 이 함께 연결되어 치환 또는 비치환된 C_{5-14} 고리를 형성하며,
- [19] 상기 치환기는 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이며;
- [20] C_1 및 C_2 는 각각 독립적으로 주기율표 5족 또는 6족의 원소이고; 및
- [21] F_1 내지 F_6 은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알키닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{7-40} 알킬아릴, 치환 또는 비치환된 C_{7-40} 아릴알킬 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이거나,
- [22] F_1 내지 F_3 중 어느 둘 또는 F_4 내지 F_6 중 어느 둘은 함께 연결되어 헥테로 원소를 포함 또는 불포함하는 치환 또는 비치환된 C_{5-14} 고리를 형성하며,
- [23] 상기 치환기는 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이다.
- [24] 본 발명에서 "치환"은 특별한 언급이 없는 한, 수소 원자가 다른 원자 또는 원자단 등의 작용기로 대체된 것을 의미할 수 있다.
- [25] 본 발명에서 알킬, 알케닐 및 알키닐은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있다.
- [26] 본 발명은 페난트롤린 유사 킬레이트 형태의 리간드가 배위된 신규한 구조의 4족 전이금속 화합물을 제공하는 것이 특징이다. 전술한 바와 같이, 종래 단일 활성점 균일계 촉매는 사이클로펜타디에닐, 아미도, 펜옥소, 아민, 이민, 에테르 등과 같이 탄소, 질소 및 산소 원자를 근간으로 한 리간드의 배위체가 주로 개발되어 왔다. 최근 퀴놀린을 근간으로 한 리간드의 배위체가 보고된 바 있으나, 그 구조는 본 발명의 화합물의 것과는 상이하며, 페난트롤린을 기초로 한 바이덴테이트 배위체는 보고된 바 없다.
- [27] 바람직하게, 상기 4족 전이금속 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 4족 전이금속 화합물일 수 있다:
- [28] [화학식 2]

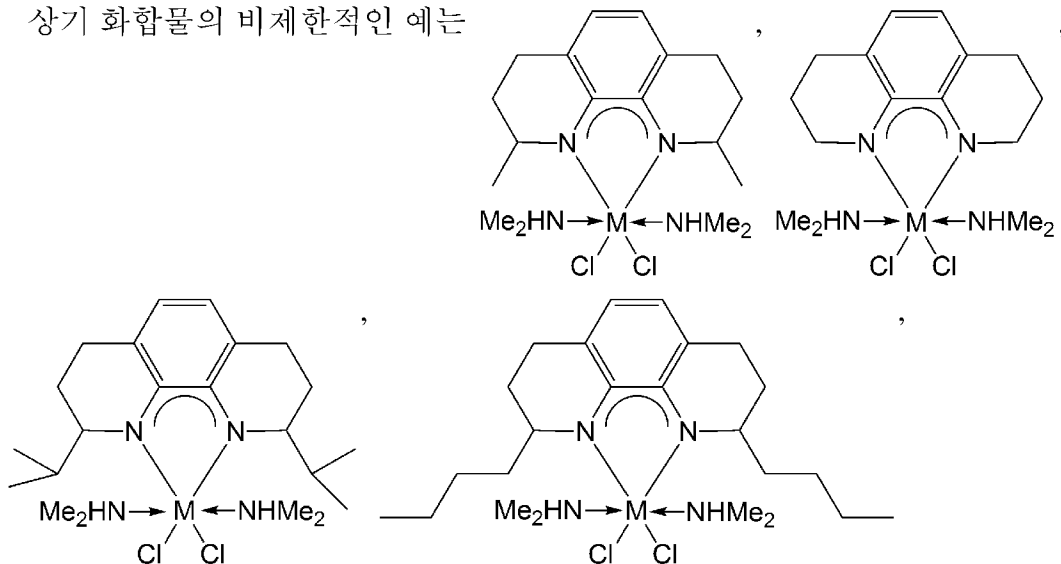
[29]

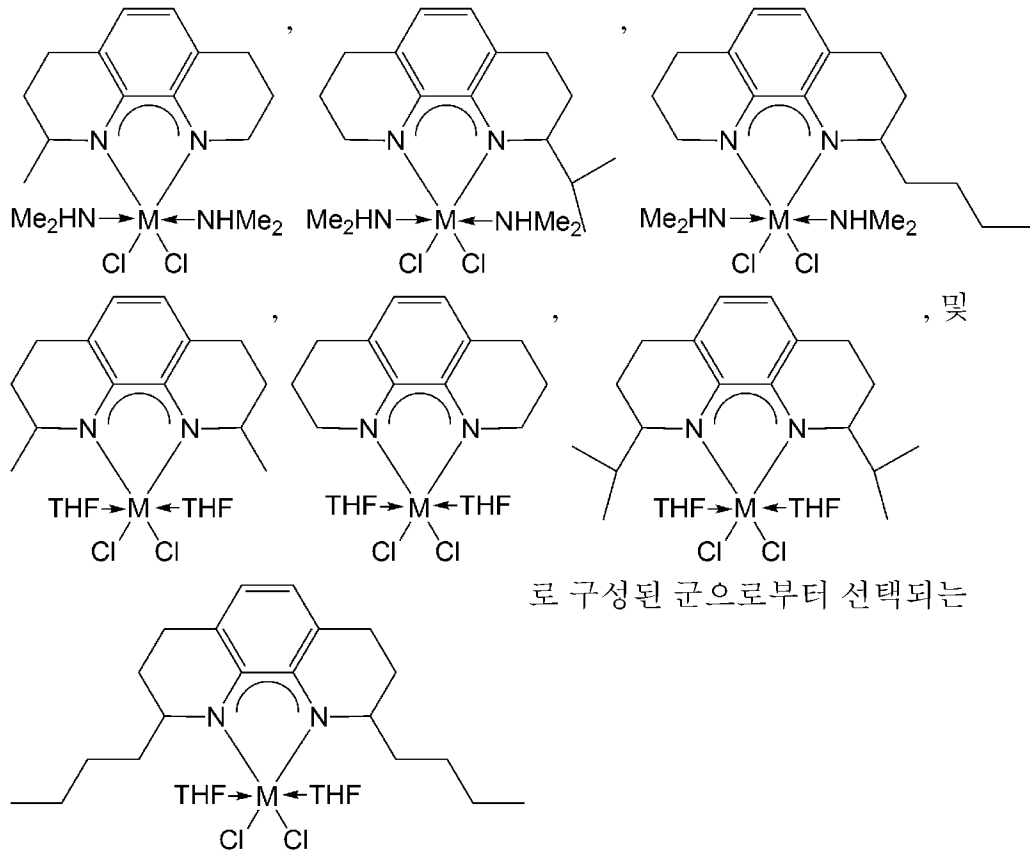


[30] 상기 식에서,

[31] M, X₁ 및 X₂, C₁, C₂ 및 F₁ 내지 F₆은 제1항에 정의된 바와 같고,[32] R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬이다.[33] 상기 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠일 수 있다. 바람직하게, X₁ 및 X₂는 모두 염소일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.[34] 바람직하게, R₇ 및 R₈은 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸 또는 페닐일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.[35] 또한, 바람직하게, C₁ 및 C₂는 모두 질소 또는 모두 산소일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.[36] 이때, F₁ 내지 F₆은 각각 독립적으로 부존재하거나, 수소 또는 메틸일 수 있다.[37] 보다 바람직하게, i) C₁ 및 C₂는 모두 질소인 경우, F₁ 내지 F₃ 중 어느 하나 및 F₄ 내지 F₆ 중 어느 하나가 수소인 경우 각각 나머지 둘은 모두 메틸일 수 있고, ii) C₁ 및 C₂는 모두 산소인 경우, F₁ 내지 F₃ 중 어느 하나 및 F₄ 내지 F₆ 중 어느 하나는 부존재하며 각각 나머지 둘이 함께 연결되어 상기 산소를 포함하여 테트라하이드로퓨란고리를 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[38] 상기 화합물의 비제한적인 예는



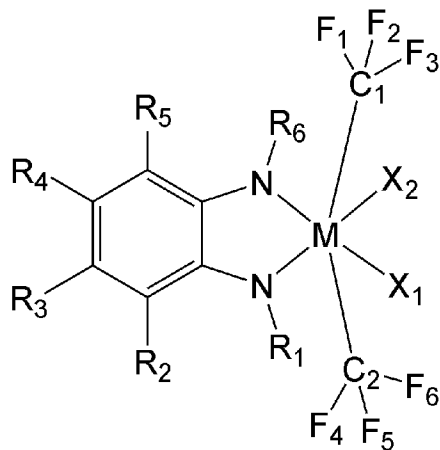


화학식으로 표시되며, 상기 식에서 M은 Ti, Zr, Hf 또는 Rf인 4족 전이금속이고, A는 알루미늄 또는 보론이고, Me는 메틸, THF는 테트라하이드로퓨란인 4족 전이금속 화합물을 포함한다.

[39] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

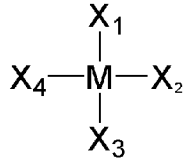
[40] [화학식 1]

[41]



[42] [화학식 3]

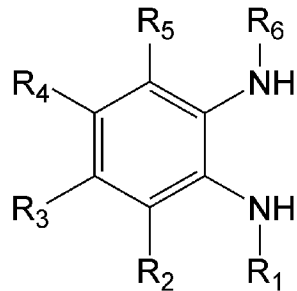
[43]



[44]

[화학식 4]

[45]



[46]

상기 식에서,

[47]

M, R₁ 내지 R₆, X₁ 내지 X₃, C₁, C₂ 및 F₁ 내지 F₆은 상기 정의한 바와 같으며,

[48]

X₄는 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이다.

[49]

상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 페난트롤린 유도체일 수 있다. 상기 페난트롤린 유도체는 상용화된 것을 구입하여 사용하거나, 당업계에 공지된 합성 방법에 따라 제조하여 사용할 수 있다. 예컨대, Qing-Hua Fan 박사(Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52: 7172-7176), Liang-jie Yuan 박사(CrystEngComm, 2013, 15: 1414), Francesco Vizza 박사(Inorganica Chimica Acta, 2008, 361: 3677) 등에 의해 공지된 합성법을 참고하여 합성할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 4족 전이금속 화합물 제조에 사용할 수 있는 화학식 4로 표시되는 화합물의 비제한적인 예로는 1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2,9-디이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2,9-디부틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-부틸-2-에틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2,9-디페닐-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-부틸-2-메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-부틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2-부틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2-이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2-메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2-페닐-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-페닐-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린,

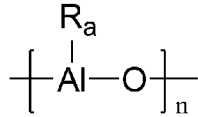
2-부틸-9-메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린,
2-부틸-9-이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린,
2-부틸-9-에틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린이 있다.

바람직하게, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은

1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 유도체일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

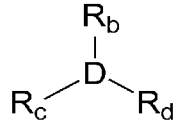
- [50] 상기 반응에 있어서, 바람직하게, 화학식 3으로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물을 1:0.9 내지 1:1.5의 당량비로 반응시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [51] 또한, 바람직하게, 상기 반응은 C₅₋₁₀ 지방족 또는 방향족 탄화수소, 비치환 또는 할로겐 원자로 치환된 C₁₋₁₀ 포화 또는 불포화 탄화수소, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 탄화수소 용매에서 수행할 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 탄화수소 용매는 톨루엔, 펜탄, 헥산, 헵탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 벤젠, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로에탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [52] 이때, 상기 탄화수소 용매는 반응에 사용한 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물의 합 100 중량부에 대해 100 내지 1000 중량부로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [53] 바람직하게, 상기 반응은 0 내지 100°C에서 수행할 수 있으며, 30분 내지 30시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [54] 본 발명의 구체적인 실시예에서는 반응기에 화학식 3으로 표시되는 화합물로서 M(NMe₂)₂Cl₂(dme) 또는 Zr(CH₂Ph)₂Cl₂(Et₂O)_{0.2} 등의 4족 전이금속 유기화합물(M=Ti, Zr, Hf 또는 Rf)과 화학식 4로 표시되는 화합물로서 1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 유도체를 톨루엔 등의 탄화수소 용매와 함께 투입하고 소량의 테트라하이드로퓨란을 추가로 포함 또는 불포함하여 0 내지 100°C, 예컨대, 20 내지 30°C에서 30분 내지 30시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 상기 조건에서 반응을 수행함으로써 보다 높은 수율로 전이금속 화합물을 수득할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 반응 조건은 2중 반응물의 종류 및/또는 용매와의 조합에 따라 적절히 조절할 수 있다.
- [55] 나아가, 상기 제조방법은 반응을 완료한 이후에 통상적인 후처리 공정 예컨대, 용매 및 반응하지 않은 화합물의 제거, 및 생성물의 세척 및 건조와 같은 과정을 추가로 실시할 수 있다. 상기 용매의 제거는 진공 펌프 등을 이용한 감압 증발에 의해 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [56] 또 다른 양태로서, 본 발명은 상기 4족 전이금속 화합물; 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것인 촉매 조성물을 제공한다:
- [57] [화학식 5]

[58]



[59] [화학식 6]

[60]



[61] [화학식 7]

[62] $[\text{L}-\text{H}]^+[\text{Z}(\text{A})_4]^-$

[63] [화학식 8]

[64] $[\text{L}]^+[\text{Z}(\text{A})_4]^-$

[65] 상기 식에서,

[66] R_a 는 수소, 할로젠, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴 또는 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 알킬아릴이며;

[67] n 은 2 이상의 정수이며;

[68] D 는 알루미늄 또는 보론이며;

[69] R_b 내지 R_d 는 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬, C_{1-20} 알콕시, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴, C_{6-40} 알킬아릴 또는 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴알킬이며;

[70] L 은 중성 또는 양이온성 루이스 산이며;

[71] Z 는 13족 원소이고; 및

[72] A 는 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬이다.

[73] 바람직하게, 본 발명의 촉매 조성물은 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물; 및 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[74] 바람직하게, 본 발명의 촉매 조성물은 화학식 1로 표시되는 화합물; 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물; 및 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물을 1:1 내지 5:20 내지 500의 몰비로 포함할 수 있다.

[75] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 알루미늄옥산으로, 바람직하게는 알킬알루미늄옥산일 수 있다. 상기 알킬알루미늄옥산의 비제한적인 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등이 있으며, 바람직하게는 메틸알루미늄옥산을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 알킬알루미늄옥산은 트리알킬알루미늄에 적당량의 물을 첨가하거나 물을 포함하는 탄화수소 화합물 또는 무기 수화물 염과 트리알킬알루미늄을

반응시키는 등의 당업계에 공지된 방법으로 제조된 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 시판되는 알킬알루미늄옥산을 구입하여 사용할 수 있다. 통상의 제조방법에 의해 알킬알루미늄옥산을 제조하는 경우, 일반적으로 선상 및 환상의 알루미늄옥산이 혼합된 형태로 얻어질 수 있다.

- [76] 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은, 바람직하게, 13족 금속 예컨대, 알루미늄 또는 보론을 함유하는 유기 화합물일 수 있다. 상기 화학식 7에서 3개의 치환기는 서로 같거나 상이하다. 상기 화학식 7로 표시되는 화합물의 비제한적인 예는 트리메틸알루미늄, 디메틸알루미늄 클로라이드, 메톡시디메틸알루미늄, 메틸알루미늄 디클로라이드, 트리에틸알루미늄, 디에틸알루미늄 클로라이드, 메톡시디에틸알루미늄, 에틸알루미늄 디클로라이드, 트리프로필알루미늄, 디프로필알루미늄 클로라이드, 프로필알루미늄 디클로라이드, 트리아이소프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, 트리스클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 디에틸(메틸)알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 에톡시디메틸알루미늄, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론, 트리펜타플루오로페닐보론 등을 포함한다.
- [77] 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물로는 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트($[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 트리메틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-톨릴)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(p-톨릴)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄

테트라키스(페닐)알루미늄네이트, 트리부틸암모늄
 테트라키스(페닐)알루미늄네이트, 트리메틸암모늄
 테트라키스(p-톨릴)알루미늄네이트, 트리프로필암모늄
 테트라키스(p-톨릴)알루미늄네이트, 트리에틸암모늄
 테트라키스(o,p-디메틸페닐)알루미늄네이트, 트리부틸암모늄
 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄네이트, 트리메틸암모늄
 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄네이트, 트리부틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄네이트, N,N-디에틸아닐리늄
 테트라키스(페닐)알루미늄네이트, N,N-디에틸아닐리늄
 테트라키스(페닐)알루미늄네이트, N,N-디에틸아닐리늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄네이트, 디에틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄네이트, 트리페닐포스포늄
 테트라키스(페닐)알루미늄네이트, 트리메틸포스포늄
 테트라키스(페닐)알루미늄네이트, 트리에틸암모늄
 테트라키스(페닐)알루미늄네이트, 트리부틸암모늄
 테트라키스(페닐)알루미늄네이트 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
 바람직하게, 메틸디옥타데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트($[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$),
 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카보늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 사용할 수 있다.

[78] 본 발명의 촉매 조성물은 상기 본 발명의 4족 전이금속 화합물 및 상기 예시한 조촉매 화합물을 혼합하여 접촉시킴으로써 제조할 수 있다. 상기 혼합은 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기 하에서 용매 없이 또는 탄화수소 용매 존재 하에 수행될 수 있다. 예컨대, 상기 혼합은 0 내지 100°C, 바람직하게는 10 내지 30°C에서 수행할 수 있다. 탄화수소 용매 등에서 제조한 후, 균일하게 용해된 용액 상태의 촉매 조성물을 그대로 사용하거나, 용매를 제거하여 고체 분말 상태로 만든 후 사용할 수 있다. 상기 고체 분말 상태의 촉매 조성물은 용액 상태의 촉매 조성물을 침전화한 후, 침전물을 고체화하여 수득할 수도 있다. 또한, 본 발명의 촉매 조성물은 4족 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물이 실리카, 알루미늄 또는 이들의 혼합물과 같은 담체에 담지된 형태나 담체의 불용성 입자 형태 등으로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[79] 본 발명의 구체적인 실시예에서, 상기 조촉매 화합물은 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물, 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물, 또는 이들로부터 선택되는 2종 이상의 화합물을 함께 포함할 수 있다. 예컨대, 화학식 5로 표시되는 화합물인 메틸알루미늄옥산과 화학식 7로 표시되는 화합물인 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트($[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$)를 혼합하여 사용하였다. 이때, 촉매 조성물은 탄화수소 용매에 용해시킨 전이금속

화합물 용액에 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물과 화학식 5로 표시되는 화합물 및/또는 화학식 6으로 표시되는 화합물을 차례로 투입하여 혼합함으로써 제조할 수 있다. 폴리올레핀 합성에 있어서 높은 활성을 나타내는 촉매 조성물을 제공하기 위하여, 사용되는 전이금속 화합물, 화학식 5로 표시되는 화합물 및/또는 화학식 6으로 표시되는 화합물, 및 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물은 전술한 비율, 즉, 1:1 내지 5:20 내지 500의 몰비로 사용할 수 있다. 보다 바람직하게, 1:1 내지 2:100 내지 200의 몰비로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [80] 또 다른 양태로서, 본 발명은 상기 촉매 조성물 존재하에, 올레핀 단량체의 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.
- [81] 상기 본 발명에 따른 폴리올레핀의 제조방법은 상기 촉매 조성물을 2분자 이상의 올레핀 단량체와 접촉시키는 단계를 통하여 달성될 수 있다.
- [82] 또한, 전술한 바와 같이, 본 발명의 촉매 조성물은 균일 용액 상태뿐만 아니라, 담체에 담지된 형태나 담체의 불용성 입자 형태 등으로 존재할 수 있으므로, 본 발명에 따른 폴리올레핀의 제조는 액상, 슬러리상, 피상(bulk phase) 또는 기상 중합 반응에 의해 달성될 수 있다. 또한, 각각의 중합 반응을 위한 조건은 사용되는 촉매 조성물의 상태(균일상 또는 담지형과 같은 불균일상), 중합 방법(용액 중합, 슬러리 중합 또는 기상 중합) 및/또는 목적하는 중합 결과 또는 중합체의 형태에 따라 다양하게 변형될 수 있다. 상기 변형의 정도는 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 예컨대, 상기 중합이 액상 또는 슬러리상에서 실시되는 경우, 별도의 용매를 사용하거나 올레핀 자체를 매질로 사용할 수 있다. 상기 용매로는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로에탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠 등을 단독으로 또는 2종 이상을 일정한 비율로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [83] 본 발명에 따른 제조방법에서 사용가능한 올레핀 단량체의 예로는, 에틸렌, 알파올레핀, 사이클로올레핀 등이 있으며, 디엔류, 트리엔류 및 스티렌류 올레핀도 사용 가능하다. 상기 알파올레핀은 C_{3-12} 예컨대, C_{3-8} 의 지방족 올레핀을 포함하며, 구체적으로는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센, 3,4-디메틸-1-헥센 등을 포함한다. 상기 사이클로올레핀은 C_{3-24} 예를 들어, C_{4-18} 의 환상형 올레핀을 포함하며, 구체적으로 비닐시클로헥산, 비닐시클로헵탄, 시클로펜텐, 시클로헵텐, 시클로부텐, 시클로헥센, 3-메틸시클로헥센, 시클로옥텐, 테트라시클로데센, 옥타시클로데센, 디시클로펜타디엔, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 5-이소부틸-2-노르보르넨, 5,6-디메틸-2-노르보르넨, 5,5,6-트리메틸-2-노르보르넨, 에틸렌노르보르넨테트라시클로도데센 등을

포함한다. 상기 디엔류 및 트리엔류 올레핀은 2개 또는 3개의 이중결합을 포함하는 C₄₋₂₆의 폴리엔을 포함하며, 구체적으로 이소프렌, 1,3-부타디엔, 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,9-데카디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 사이클로펜타디엔 등을 포함한다. 상기 스티렌류 올레핀은 스티렌 또는 C₁₋₁₀ 알킬, 알콕시 또는 할로겐화알킬, 할로젠, 아민, 실릴 등으로 치환된 스티렌을 포함하며, 구체적으로 스티렌, p-메틸스티렌, 알릴벤젠, 디비닐벤젠 등을 포함한다.

- [84] 올레핀 단량체로서 에틸렌 또는 프로필렌과 다른 알파올레핀의 공중합에 있어서, 에틸렌 또는 프로필렌 이외의 알파올레핀의 양은 전체 단량체의 90 몰% 이하일 수 있다. 통상적으로 에틸렌과의 공중합체의 경우에는 40 몰% 이하, 예컨대, 30 몰% 이하, 바람직하게는 20 몰% 이하일 수 있고, 프로필렌과의 공중합체의 경우에는 1 내지 90 몰%, 바람직하게는 5 내지 90 몰%, 보다 바람직하게는 10 내지 70 몰%일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 알파올레핀류를 사이클로올레핀류와 공중합시킬 수 있으며, 이때 사이클로올레핀류의 양은 전체 공중합체에 대해 1 내지 50 몰%, 예컨대 2 내지 50%일 수 있다.
- [85] 본 발명에 따른 폴리올레핀 제조방법에서는 상기 올레핀 단량체를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 1-데센으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [86] 또한, 상기 올레핀 단량체는 단독 중합되거나, 2종 이상의 올레핀 단량체 또는 이의 중합체가 교대(alternating), 랜덤(random) 또는 블록(block) 공중합될 수 있다.
- [87] 본 발명에 따른 폴리올레핀 제조방법에 있어서, 상기 촉매 조성물의 사용량은 특별히 제한되지 않으나, 예컨대, 중합되는 반응계 내에서 본 발명의 4족 전이금속 화합물의 중심 금속 농도가 1×10^{-5} 내지 9×10^{-5} mol/L가 되도록 사용할 수 있다. 또한, 중합반응시 온도 및 압력은 반응물의 종류 및 반응 조건 등에 따라 가변적이므로 특별히 한정되지 않으나, 0 내지 200°C의 온도에서 수행할 수 있다. 예컨대, 100 내지 180°C의 온도에서 수행할 수 있으며, 슬러리 또는 기상 중합의 경우 0 내지 120°C의 온도에서, 보다 바람직하게 60 내지 100°C의 온도에서 수행할 수 있다. 한편 중합 압력은 1 내지 150 bar 예컨대, 30 내지 90 bar일 수 있으며, 상기 범위로의 압력 조절은 반응에 사용하는 올레핀 단량체 가스의 주입에 의해 조절할 수 있다.
- [88] 예컨대, 상기 중합 반응은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 상기 중합 반응은 상이한 반응 조건을 갖는 둘 이상의 단계를 통해서도 수행될 수 있으며, 최종 수득하는 중합체의 분자량은 중합 온도를 변화시키거나 반응기 내에 수소를 주입하는 등의 방법으로 조절할 수 있다.

발명의 효과

- [89] 본 발명의 4족 전이금속 화합물은 폴리올레핀 합성 반응에 있어서 우수한 촉매 활성을 나타낼 뿐만 아니라 열적 안정성이 뛰어나므로, 고온에서의 폴리올레핀 합성 반응에도 사용가능하며, 중심 금속 및 리간드의 종류를 변화시킴으로써 합성된 폴리올레핀의 중량평균분자량 및 상기 중합체 중 옥텐 함량을 조절할 수 있으므로, 그레이드가 조절된 폴리올레핀 합성 공정에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [90] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코늄을 중심 금속으로 포함하고 화학식 1-9로 표시되는 화합물의 X선 회절 결정구조를 나타낸 도이다.

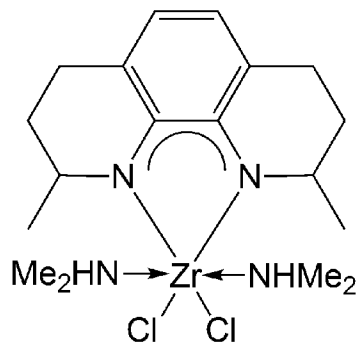
발명의 실시를 위한 형태

- [91] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

- [92] **제조예 1:** 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-1로 표시되는 화합물의 합성

- [93] [화학식 1-1]

- [94]



- [95] 각각 톨루엔 0.5 ml에 용해시킨 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.046 g, 0.21 mmol)과 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ (0.073 mg, 0.21 mmol)을 혼합하였다. 30분 동안 교반한 후, 진공 펌프를 이용하여 용매를 제거하고 표제화합물을 수득하였다.

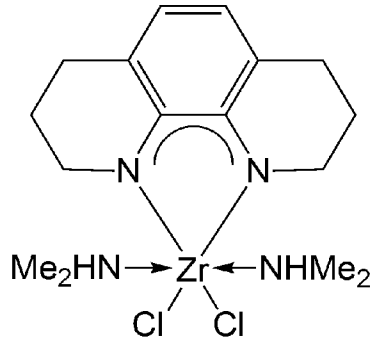
- [96] $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.49$ (s, 2H, 5-phenanthroline, 6-phenanthroline), 5.02-4.94 (m, 2H, NCH), 3.00-2.85 (m, 2H, NH), 2.80-2.68 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.52-2.39 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.32 (dd, $J = 2.0, 6.4$ Hz, 12H, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), 1.58-1.50 (m, 4H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline), 1.24 (d, $J = 6.4$ Hz, 6H, CH_3);

- [97] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 141.60, 119.94, 116.95, 54.30, 41.80, 41.36, 28.97, 22.58, 22.11$ ppm.

- [98] **제조예 2:** 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-2로 표시되는 화합물의 합성

- [99] [화학식 1-2]

[100]



[101] 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 대신에 1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.043 g, 0.23 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 조건 및 방법으로 표제화합물을 수득하였다.

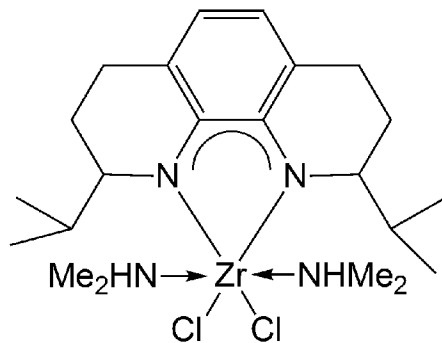
[102] $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.42$ (s, 2H, 5-phenanthroline, 6-phenanthroline), 4.34-4.24 (m, 4H, 2-phenanthroline, 9-phenanthroline), 2.72-2.61 (m, 2H, NH), 2.56 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.29 (d, $J = 6.4$ Hz, 12H, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), 1.68-1.58 (m, 4H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline);

[103] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 142.19, 120.36, 118.10, 52.74, 41.13, 28.02, 24.62$ ppm.

[104] 제조예 3: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-3으로 표시되는 화합물의 합성

[105] [화학식 1-3]

[106]



[107] 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 대신에 2,9-디이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.068 g, 0.25 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 조건 및 방법으로 표제화합물을 수득하였다.

[108] $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.44$ (s, 2H, 5-phenanthroline, 6-phenanthroline), 4.72-4.60 (m, 2H, NCH), 3.18-3.00 (m, 2H, NH), 2.78-2.62 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.53-2.41 (m, 4H, 3-phenanthroline, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline, 8-phenanthroline), 2.44 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), 2.42 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), 2.10-1.93 (m, 2H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline), 1.58-1.45 (m, 2H, CH), 1.13 (d, $J = 6.2$ Hz, 6H, CH_3), 0.91 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H, CH_3);

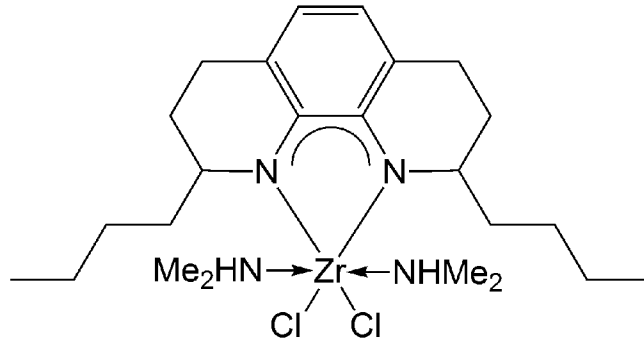
[109] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 142.39, 120.04, 117.18, 62.94, 41.97, 35.79, 24.65, 23.60,$

20.87, 19.22 ppm.

[110] 제조예 4: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-4로 표시되는 화합물의 합성

[111] [화학식 1-4]

[112]



[113] 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 대신에 2,9-디-n-부틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.053 g, 0.18 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 조건 및 방법으로 표제화합물을 수득하였다. 반응은 12시간 동안 진행하였다.

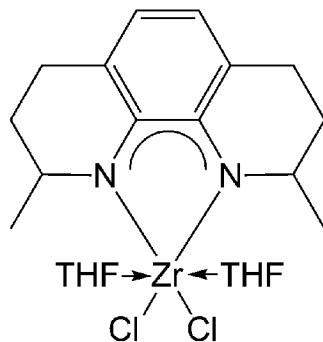
[114] $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.51$ (s, 2H, 5-phenanthroline, 6-phenanthroline), 4.88-4.75 (m, 2H, NCH), 3.05-2.89 (m, 2H, NH), 2.75-2.62 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.52-2.42 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.36 (dd, $J = 6.2$, 15 Hz, 12H, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), 1.92-1.80 (m, 4H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline), 1.62-1.28 (m, 12H, CH_2), 1.00 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH_3);

[115] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 141.92$, 119.81, 117.03, 58.81, 41.93, 41.40, 35.01, 28.92, 24.47, 23.60, 22.44, 14.85 ppm.

[116] 제조예 5: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-8로 표시되는 화합물의 합성

[117] [화학식 1-8]

[118]



[119] 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.044 g, 0.21 mmol)와 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})_{0.2}$ (0.074 mg, 0.21 mmol)를 1.0 ml 톨루엔에 용해시키고 소량의 THF를 첨가하여 용해시켰다. 1시간 동안 교반한 후, 진공 펌프를 이용하여 용매를 제거하고 표제화합물을 수득하였다.

[120] $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.65$ (s, 2H, 5-phenanthroline, 6-phenanthroline), 5.50-5.40 (m,

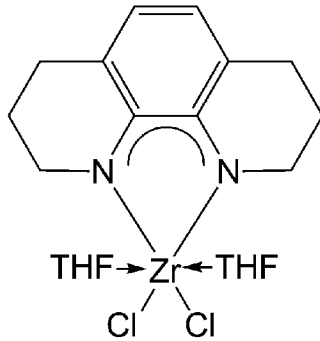
2H, NCH), 4.32-4.16 (br, 8H, THF), 3.02-2.88 (m, 2H, 4-phenanthrolin, 7-phenanthrolin), 2.72-2.60 (m, 2H, 4-phenanthrolin, 7-phenanthrolin), 1.82-1.70 (m, 4H, 3-phenanthrolin, 8-phenanthrolin), 1.42 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.34-1.20 (br, 8H, THF);

[121] ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): $\delta = 141.32, 119.52, 116.81, 76.31, 54.10, 29.23, 25.55, 22.66, 22.23$ ppm.

[122] 제조예 6: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-9로 표시되는 화합물의 합성

[123] [화학식 1-9]

[124]



[125] 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 대신에 1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.042 g, 0.22 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 5와 동일한 조건 및 방법으로 표제화합물을 수득하였다.

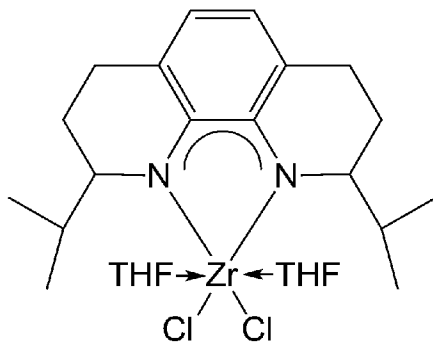
[126] ¹H NMR (C₆D₆): $\delta = 6.49$ (s, 2H, 5-phenanthrolin, 6-phenanthrolin), 4.68-4.50 (m, 4H, NCH), 4.17 (br, 8H, THF), 2.75-2.60 (m, 4H, 4-phenanthrolin, 7-phenanthrolin), 1.80-1.70 (m, 4H, 3-phenanthrolin, 8-phenanthrolin), 1.18 (br, 8H, THF);

[127] ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): $\delta = 142.60, 119.76, 117.95, 75.91, 52.74, 28.15, 25.69, 25.19$ ppm.

[128] 제조예 7: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-10으로 표시되는 화합물의 합성

[129] [화학식 1-10]

[130]



[131] 2,9-디이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.047 g, 0.17 mmol)과 Zr(CH₂Ph)₂Cl₂(Et₂O)_{0.2}(0.080 mg, 0.22 mmol)를 1.0 ml 톨루엔에

용해시키고 소량의 THF를 첨가하여 용해시켰다. $Zr(CH_2Ph)_2Cl_2(Et_2O)_{0.2}$ 는 상온에서 불안정하므로 1.3당량 과량으로 사용하였다. 1시간 동안 교반한 후, 진공 펌프를 이용하여 용매를 제거하고 다시 톨루엔에 용해시킨 후 여분의 $Zr(CH_2Ph)_2Cl_2(Et_2O)_{0.2}$ 를 여과하였다. 이후 진공 펌프를 이용하여 용매를 제거하고 표제화합물을 수득하였다.

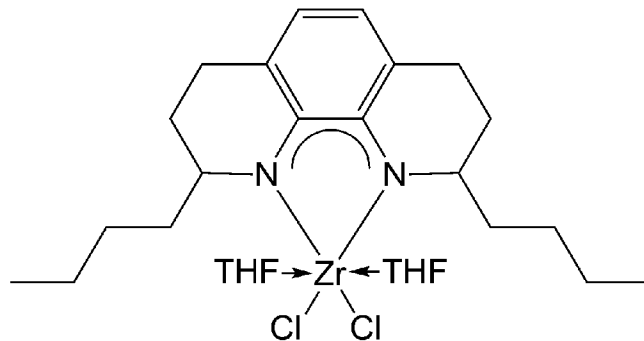
[132] 1H NMR (C_6D_6): $\delta = 6.56$ (s, 2H, 5-phenanthrolin, 6-phenanthrolin), 5.22-5.10 (m, 2H, NCH), 4.31-4.12 (br, 8H, THF), 2.87-2.74 (m, 2H, 4-phenanthrolin, 7-phenanthrolin), 2.61-2.50 (m, 2H, 4-phenanthrolin, 7-phenanthrolin), 2.01-1.91 (m, 2H, 3-phenanthrolin, 8-phenanthrolin), 1.91-1.80 (m, 2H, 3-phenanthrolin, 8-phenanthrolin), 1.69-1.54 (m, 4H, CH_2), 1.54-1.34 (m, 8H, CH_2), 1.34-1.18 (br, 8H, THF), 0.99 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH_3);

[133] $^{13}C\{^1H\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 141.54, 119.48, 116.94, 76.36, 58.66, 35.21, 28.88, 25.65, 25.13, 23.84, 22.51, 14.79$ ppm.

[134] 제조예 8: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-11로 표시되는 화합물의 합성

[135] [화학식 1-11]

[136]



[137] 2,9-디이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 대신에 2,9-디-n-부틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.050 g, 0.17 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 조건 및 방법으로 표제화합물을 수득하였다.

[138] 1H NMR (C_6D_6): $\delta = 6.52$ (s, 2H, 5-phenanthrolin, 6-phenanthrolin), 4.92-2.82 (m, 2H, NCH), 4.39-4.08 (br, 8H, THF), 2.89 (m, 2H, 4-phenanthrolin, 7-phenanthrolin), 2.60-2.50 (m, 2H, 4-phenanthrolin, 7-phenanthrolin), 2.40-2.28 (m, 2H, 3-phenanthrolin, 8-phenanthrolin), 2.12-2.02 (m, 2H, 3-phenanthrolin, 8-phenanthrolin), 1.67-1.55 (m, 2H, CH), 1.33-1.18 (br, 8H, THF), 1.22 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.02 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3);

[139] $^{13}C\{^1H\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 141.96, 119.63, 116.98, 76.49, 63.29, 34.54, 25.62, 24.45, 24.15, 21.42, 19.94$ ppm.

[140] 실시예 1 내지 8: 에틸렌 및 1-옥텐 공중합체의 합성

[141] 드라이 박스 내에서 고압 중합 반응기에 공단량체로서 1-옥텐을

메틸사이클로헥산에 용해시킨 용액(1.0 M, 1-옥텐 4.0 g, 30 ml)과 물과 산소를 제거하기 위한 조촉매로서 메틸알루미늄옥산 용액(scavenger, 7% Al 톨루엔 용액, 29 mg, 75 mmol Al)을 투입하고, 드라이 박스 밖에서 고압 중합 반응기의 온도를 100°C로 올렸다. 각각 상기 실시예 1 내지 8로부터 제조한 전이금속 화합물(1.0 mmol)을 톨루엔에 용해시키고

메틸디옥타데실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트($[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, 1.2 mmol)와 메틸알루미늄옥산 용액(7% Al 톨루엔 용액, 19 mg, 50 mmol Al, Al/Hf or Zr = 125)을 차례로 투입하였다. 상기 반응 혼합물에 톨루엔을 추가로 첨가하여 전체 용액이 3 ml가 되도록 하여 활성화된 촉매 조성물을 제조하였다. 상기 촉매 조성물을 주사기를 이용하여 상기 고압 중합 반응기에 주입하고, 하기 표 1의 온도 범위에서, 435 psig의 압력으로 에틸렌을 주입하여, 에틸렌 및 1-옥텐을 3분 동안 중합하였다. 에틸렌 가스를 배출하고(vent) 0°C에서 메탄올 10 ml을 첨가하여 반응을 종결하였다. 형성된 흰색 고체 화합물을 여과한 후, 이를 150°C 진공 오븐에서 수 시간 동안 건조하여 폴리올레핀 즉, 에틸렌 및 1-옥텐 공중합체를 제조하였다. 각 실험 결과를 표 1에 나타내었다.

[142] [표1]

실시예	촉매	온도(°C)	수득량(g)	활성	[1-옥텐](몰%)	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	T_m (°C)
1	제조예 1	100-112	1.70	34	2.89	16,360	3.39	115
2	제조예 2	100-112	1.52	30	3.41	69,587	17.30	109/121
3	제조예 3	100-111	0.97	19	-	333,100	30.47	135
4	제조예 4	100-105	0.84	8	-	109,096	19.72	124/108
5	제조예 5	100-131-12 9	3.65	73	3.05	10,408	1.99	116
6	제조예 6	100-120	2.77	55	3.07	55,926	11.56	123/108
7	제조예 7	100-113	0.71	14	3.53	375,864	21.45	133
8	제조예 8	100-105-10 2	0.58	12	-	19,932	5.84	113/124

[143] 물성평가

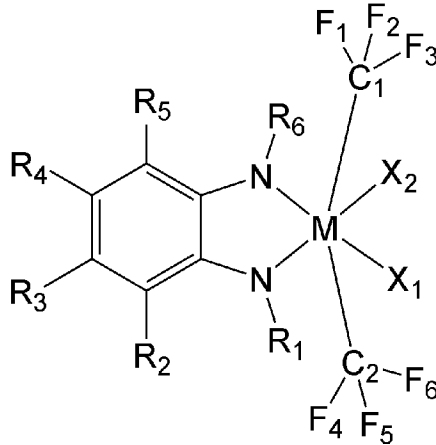
[144] (1) 활성 단위: Kg(폴리올레핀)/mmol(촉매 중심 금속)·hr

[145] (2) 1-옥텐 함량(단위: 몰%): ¹H NMR 스펙트럼 분석을 통해 얻어진 폴리올레핀 속의 1-옥텐 함량

- [146] (3) 중량평균분자량(M_w , 단위: g/mol): 폴리스티렌을 기준으로 GPC(겔투과크로마토그래피)를 이용하여 측정
- [147] (4) 용융온도(T_m , 단위: °C): TA 사에서 제조한 시차주사열량계(DSC; Differential Scanning Calorimeter 2920)를 이용하여 측정. 구체적으로, 온도를 200°C까지 상승시킨 후, 5분 동안 해당 온도를 유지하고, 30°C까지 내리고, 다시 온도를 상승시켜 DSC 곡선의 최대 피크를 용융온도로 하였음. 이때, 온도의 상승 및 내림 속도는 10°C/min이며, 용융온도는 두 번째 온도가 상승하는 동안 결정.
- [148] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 4족 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용하여 폴리올레핀을 제조하는 경우, 100°C 이상의 고온에서도 높은 활성을 나타냄을 확인하였다. 특히, 제조예 5에 따라 준비한 전이금속 화합물이 우수한 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다(실시예 5). 한편 제조예 7에 따라 제조한 전이금속 화합물을 촉매로 사용하여 합성한 폴리올레핀은 상대적으로 높은 중량평균분자량을 나타내며, 1-옥텐 함량 역시 높았다. 상기 결과로부터 생성되는 폴리올레핀의 분자량은 사용한 촉매 조성물 중에 함유된 전이금속 화합물의 배위결합된 리간드의 구조 및 중심 금속의 종류에 따라 조절(중량평균분자량 10,000 내지 400,000 범위) 가능함을 확인하였으며, 1-옥텐 함량 또한 일정 수준의 범위(2.89 내지 3.53 몰%)에서 변화함을 확인하였다.
- [149] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 범주에 포함되는 것으로 간주할 수 있다.
- [150]
- [151]

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 4족 전이금속 화합물:
[화학식 1]



상기 식에서,

M은 Ti, Zr, Hf 또는 Rf인 4족 전이금속;

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이며;

R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알키닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 알킬아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 아릴알킬 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이거나, R₁과 R₂, R₂와 R₃, R₄와 R₅, 또는 R₅와 R₆이 함께 연결되어 치환 또는 비치환된 C₅₋₁₄ 고리를 형성하며,

상기 치환기는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이며;

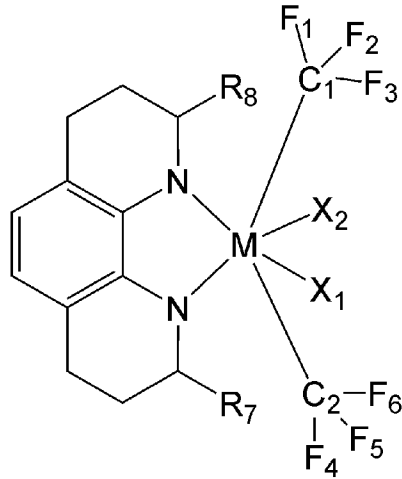
C₁ 및 C₂는 각각 독립적으로 주기율표 5족 또는 6족의 원소이고; 및

F₁ 내지 F₆은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알키닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 알킬아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 아릴알킬 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이거나,

F₁ 내지 F₃ 중 어느 둘 또는 F₄ 내지 F₆ 중 어느 둘은 함께 연결되어 헥테로 원소를 포함 또는 불포함하는 치환 또는 비치환된 C₅₋₁₄ 고리를 형성하며, 상기 치환기는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 4족 전이금속 화합물:

[화학식 2]



상기 식에서,

M, X₁ 및 X₂, C₁, C₂ 및 F₁ 내지 F₆은 제1항에 정의된 바와 같고,

R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬이다.

[청구항 3] 제2항에 있어서,
X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠인 것인 4족 전이금속 화합물.

[청구항 4] 제3항에 있어서,
X₁ 및 X₂는 모두 염소인 것인 4족 전이금속 화합물.

[청구항 5] 제2항에 있어서,
R₇ 및 R₈은 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸 및 페닐로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 4족 전이금속 화합물.

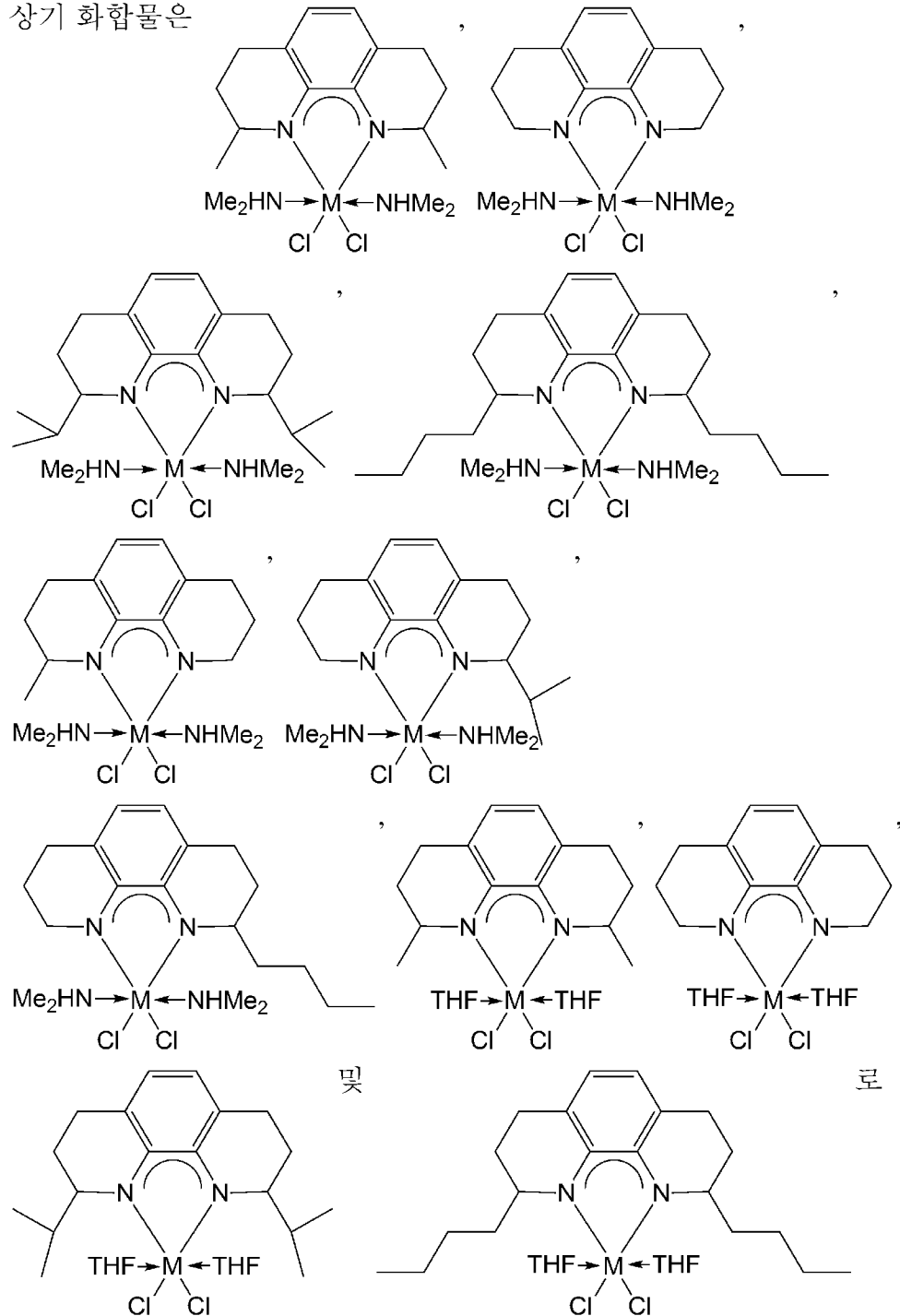
[청구항 6] 제2항에 있어서,
C₁ 및 C₂는 모두 질소 또는 모두 산소인 것인 4족 전이금속 화합물.

[청구항 7] 제2항에 있어서,
F₁ 내지 F₆은 각각 독립적으로 부존재하거나, 수소 또는 메틸인 것인 4족 전이금속 화합물.

[청구항 8] 제6항 또는 제7항에 있어서,
i) C₁ 및 C₂는 모두 질소인 경우,
F₁ 내지 F₃ 중 어느 하나 및 F₄ 내지 F₆ 중 어느 하나가 수소인 경우 각각 나머지 둘은 모두 메틸이며,
ii) C₁ 및 C₂는 모두 산소인 경우,
F₁ 내지 F₃ 중 어느 하나 및 F₄ 내지 F₆ 중 어느 하나는 부존재하며 각각 나머지 둘이 함께 연결되어 상기 산소를 포함하여

테트라하이드로퓨란고리를 형성하는 것인 4족 전이금속 화합물.
 제1항에 있어서,
 상기 화합물은

[청구항 9]

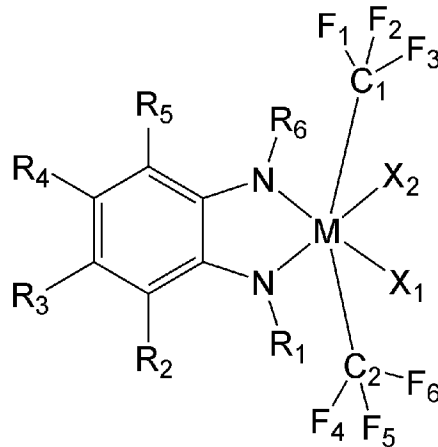


구성된 군으로부터 선택되는 화학식으로 표시되며, 상기 식에서 M은 Ti, Zr, Hf 또는 Rf인 4족 전이금속이고, A는 알루미늄 또는 보론이고, Me는 메틸, THF는 테트라하이드로퓨란인 것인 4족 전이금속 화합물.

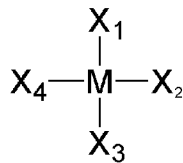
[청구항 10]

하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

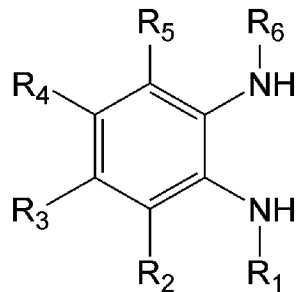
[화학식 1]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 식에서,

M, R₁ 내지 R₆, X₁ 내지 X₃, C₁, C₂ 및 F₁ 내지 F₆은 제1항에서 정의한 바와 같으며,

X₄는 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이다.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 화학식 4로 표시되는 화합물은
1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 유도체인 것인 제조방법.

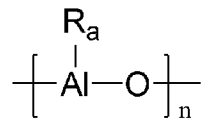
[청구항 12] 제10항에 있어서,
화학식 3으로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물을 1:0.9 내지 1:1.5의 당량비로 반응시키는 것인 제조방법.

[청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 반응은 C₅₋₁₀ 지방족 또는 방향족 탄화수소, 비치환 또는 할로젠 원자로 치환된 C₁₋₁₀ 포화 또는 불포화 탄화수소, 및 이들의 혼합물로

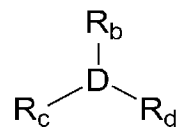
구성된 군으로부터 선택되는 탄화수소 용매에서 수행되는 것인 제조방법.

- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 탄화수소 용매는 톨루엔, 펜탄, 헥산, 헵탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 벤젠, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로에탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠 또는 이들의 혼합물인 것인 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 탄화수소 용매는 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물의 합 100 중량부에 대해 100 내지 1000 중량부로 사용하는 것인 제조방법.
- [청구항 16] 제10항에 있어서,
상기 반응은 0 내지 100°C에서 수행하는 것인 제조방법.
- [청구항 17] 제10항에 있어서,
상기 반응은 30분 내지 30시간 동안 수행하는 것인 제조방법.
- [청구항 18] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 4족 전이금속 화합물; 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것인 촉매 조성물:

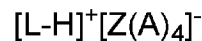
[화학식 5]



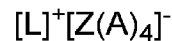
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



상기 식에서,

R_a 는 수소, 할로젠, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴 또는 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 알킬아릴이며;

n 은 2 이상의 정수이며;

D 는 알루미늄 또는 보론이며;

R_b 내지 R_d 는 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬, C_{1-20} 알콕시, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴, C_{6-40} 알킬아릴 또는 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴알킬이며;

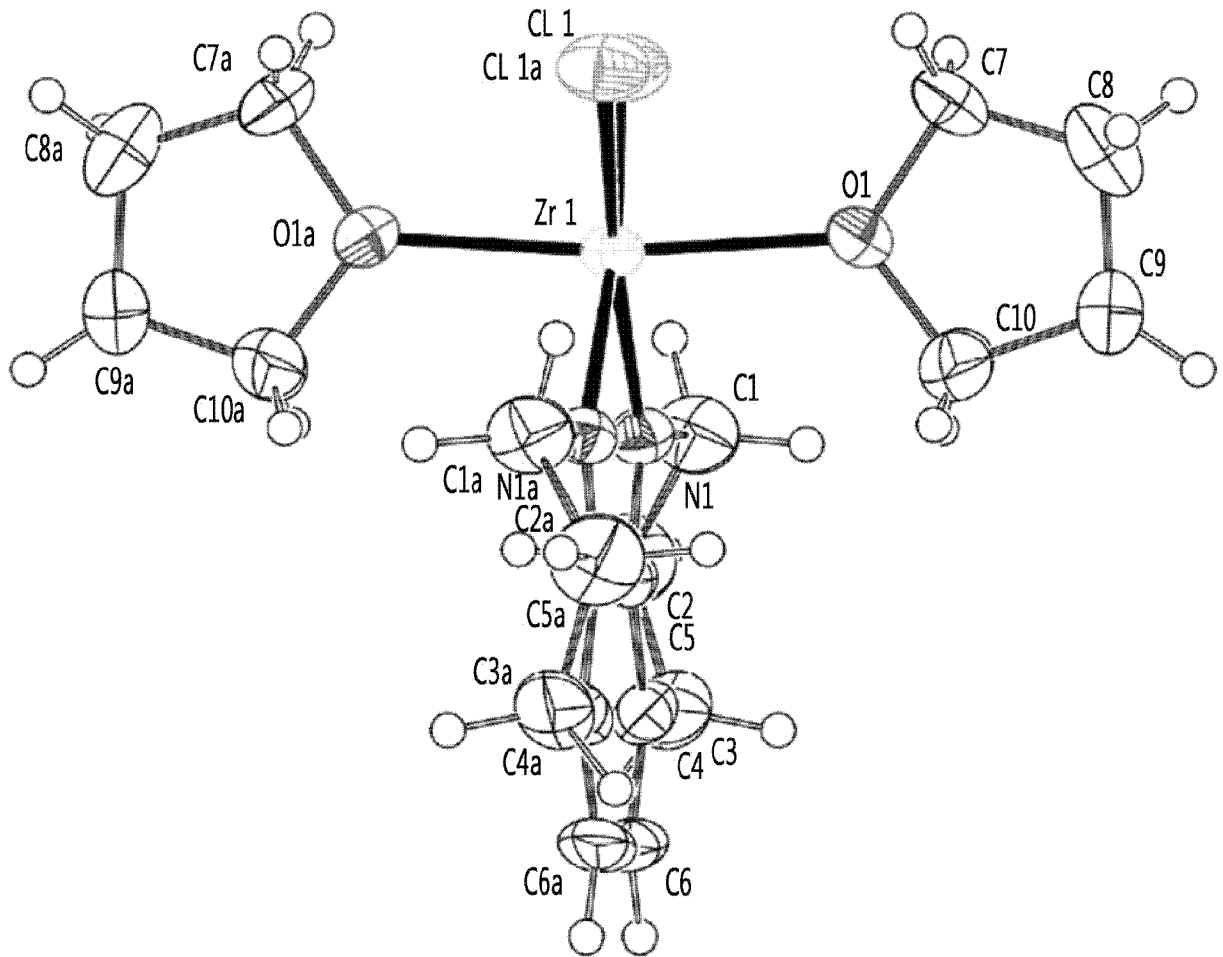
L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이며;


Z는 13족 원소이고; 및

A는 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬이다.

- [청구항 19] 제18항에 있어서,
화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물; 및 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 촉매 조성물.
- [청구항 20] 제19항에 있어서,
화학식 1로 표시되는 화합물; 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물; 및 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물을 1:1 내지 5:20 내지 500의 몰비로 포함하는 것인 촉매 조성물.
- [청구항 21] 제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물 존재하에, 올레핀 단량체의 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법.
- [청구항 22] 제21항에 있어서,
상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 1-데센으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 것인 폴리올레핀의 제조방법.

[도 1]



<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07F 7/00(2006.01)i, C08F 4/64(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F 7/00; C08F 4/64; C08F 4/642; C07F 7/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: half-metallocene, hydro-1,10-phenanthroline, zirconium composite, olefin polymer</p>																				
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CHAUDHRY, S. C. et al., Synthesis and Characterization of o-chlorophenoxides of Zirconium(IV), Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Vol. 75, A, Part I, pp. 11-15, March 2005 See pages 11-12 and table 1.</td> <td>1-7,10-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>MAIHOTRA, K. C. et al., Acceptor Properties of Titanium Znaphthyloxides, Polyhedr on Vol. 3, No. 1, pp. 125-128, 1984 See page 126 table 1 and page 127 figure 1.</td> <td>1-7,10-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2014-0121343 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 15 October 2014 See the claims and the examples.</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2008-0000355 A (LG CHEM. LTD.) 02 January 2008 See the claims and the examples.</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>HWANG, Eun Yeong et al., Preparation of Octahydro- and Tetrahydro-[1,10]phenanthroline Zirconium and Hafnium Complexes for Olefin Polymerization, Dalton Trans., Vol. 44, pp. 3845-3855 (22 January 2015 Published online) See abstract and pages 3846-3850.</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CHAUDHRY, S. C. et al., Synthesis and Characterization of o-chlorophenoxides of Zirconium(IV), Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Vol. 75, A, Part I, pp. 11-15, March 2005 See pages 11-12 and table 1.	1-7,10-17	X	MAIHOTRA, K. C. et al., Acceptor Properties of Titanium Znaphthyloxides, Polyhedr on Vol. 3, No. 1, pp. 125-128, 1984 See page 126 table 1 and page 127 figure 1.	1-7,10-17	A	KR 10-2014-0121343 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 15 October 2014 See the claims and the examples.	1-17	A	KR 10-2008-0000355 A (LG CHEM. LTD.) 02 January 2008 See the claims and the examples.	1-17	PX	HWANG, Eun Yeong et al., Preparation of Octahydro- and Tetrahydro-[1,10]phenanthroline Zirconium and Hafnium Complexes for Olefin Polymerization, Dalton Trans., Vol. 44, pp. 3845-3855 (22 January 2015 Published online) See abstract and pages 3846-3850.	1-17
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	CHAUDHRY, S. C. et al., Synthesis and Characterization of o-chlorophenoxides of Zirconium(IV), Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Vol. 75, A, Part I, pp. 11-15, March 2005 See pages 11-12 and table 1.	1-7,10-17																		
X	MAIHOTRA, K. C. et al., Acceptor Properties of Titanium Znaphthyloxides, Polyhedr on Vol. 3, No. 1, pp. 125-128, 1984 See page 126 table 1 and page 127 figure 1.	1-7,10-17																		
A	KR 10-2014-0121343 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 15 October 2014 See the claims and the examples.	1-17																		
A	KR 10-2008-0000355 A (LG CHEM. LTD.) 02 January 2008 See the claims and the examples.	1-17																		
PX	HWANG, Eun Yeong et al., Preparation of Octahydro- and Tetrahydro-[1,10]phenanthroline Zirconium and Hafnium Complexes for Olefin Polymerization, Dalton Trans., Vol. 44, pp. 3845-3855 (22 January 2015 Published online) See abstract and pages 3846-3850.	1-17																		
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>																				
<p>Date of the actual completion of the international search 28 MARCH 2016 (28.03.2016)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 01 APRIL 2016 (01.04.2016)</p>																		
<p>Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140</p>		<p>Authorized officer Telephone No.</p>																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014184

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **19, 20 and 22**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 19, 20 and 22 respectively refer to claim 18 or claim 21, but since claims 18 and 21 are not drafted in accordance with PCT Rule 6.4(a), an international search for claims 18 and 21 cannot be carried out. Therefore, an international search for claims 19, 20 and 22 referring to claim 18 or claim 21 also cannot be carried out.

3. Claims Nos.: **18 and 21**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/014184

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0121343 A	15/10/2014	NONE	
KR 10-2008-0000355 A	02/01/2008	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07F 7/00(2006.01)i, C08F 4/64(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 7/00; C08F 4/64; C08F 4/642; C07F 7/10 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 하프-메탈로센, 하이드로-1,10-페난트롤린, 지르코늄 복합체, 올레핀 중합체		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	S.C. CHAUDHRY 외, Synthesis and characterization of o-chlorophenoxides of zirconium(IV), Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Vol. 75, A, Part I, pp. 11-15, 2005. 3. 11-12페이지 및 표 1 참조.	1-7,10-17
X	K. C. MAIHOTRA 외, ACCEPTOR PROPERTIES OF TITANIUM ZNAPHTHYLOXIDES, Polyhedron Vol. 3, No. 1, pp. 125-128, 1984 126 페이지 표1 및 127페이지 도면 1 참조.	1-7,10-17
A	KR 10-2014-0121343 A (한화케미칼 주식회사) 2014.10.15 특허청구범위 및 실시예 참조.	1-17
A	KR 10-2008-0000355 A (주식회사 엘지화학) 2008.01.02 특허청구범위 및 실시예 참조.	1-17
PX	Eun Yeong Hwang 외, Preparation of octahydro- and tetrahydro-[1,10]phenanthroline zirconium and hafnium complexes for olefin polymerization, Dalton Transactions., Vol. 44, pp.3845-3855(2015.1.22. 온라인 공개) 초록 및 3846-3850 페이지 참조.	1-17
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 03월 28일 (28.03.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 04월 01일 (01.04.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 신귀임 전화번호 +82-42-481-5527	

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. 청구항: 제19항, 제20항 및 제22항
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
제19항, 제20항 및 제22항은 각각 제18항 또는 제21항을 인용하고 있으나, 제18항 및 제21항은 PCT규칙 6.4(a)의 규정에 따라 작성되지 아니하여 국제조사를 할 수 없고, 따라서 이들 항을 인용하는 제19항, 제20항 및 제22항 또한 국제조사를 할 수 없습니다.

3. 청구항: 제18항 및 제21항
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0121343 A	2014/10/15	없음	
KR 10-2008-0000355 A	2008/01/02	없음	